

ŠUMARSKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU

DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

DRVNOTEHNOLOŠKI PROCESI

DEMIR FAZLIĆ

**OPORABA KEMIJSKI ZAŠTIĆENOG DRVA U IZOLACIJSKE
SVRHE**

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2017.

ŠUMARSKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU

DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK

**OPORABA KEMIJSKI ZAŠTIĆENOG DRVA U IZOLACIJSKE
SVRHE**

DIPLOMSKI RAD

Diplomski studij: Drvnotehnološki procesi

Predmet: Zaštita drva II

Ispitno povjerenstvo: 1. Doc.dr.sc. Marin Hasan, mentor

2. Prof.dr.sc. Vlatka Jirouš-Rajković, član

3. Doc.dr.sc. Bogoslav Šefc, član

Student: Demir Fazlić

JMBAG: 0068215068

Broj indeksa: 619/2015

Datum odobrenja teme: 29. 3. 2017.

Datum predaje rada: 15. 09. 2017.


Datum obrane rada: 22. 09. 2017.

Zagreb, rujan, 2017.

Dokumentacijska kartica

Naslov	Oporaba kemijski zaštićenog drva u izolacijske svrhe
Title	Reuse of chemically treated wood for insulation purposes
Autor	Demir Fazlić
Adresa autora	Milana Rešetara 11, 10000 Zagreb
Mjesto izrade	Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu
Vrsta objave	Diplomski rad
Mentor	Doc.dr.sc. Marin Hasan
Izradu rada pomogli	Doc.dr.sc. Alan Antonović Dr.sc. Nikola Španić
Godina objave	2017.
Obujam	Stranica: 24 + VIII Slika: 7 Tablica: 3 Navoda literature: 22
Ključne riječi	izolacijski materijali, kemijski tretirano drvo, oporaba drva, recikliranje, utekućeno drvo
Key words	chemically treated wood, insulation materials, liquefied wood, reuse of wood, wood recycling
Sažetak	Rad predstavlja objedinjen osvrt na relevantna istraživanja i uvod u nova istraživanja i mogućnosti upotrebe otpadnog kemijski tretiranog drva u izolacijske svrhe. Navode se mogućnosti temeljitog uklanjanja većine štetnih kemijskih spojeva iz otpadnog kemijski zaštićenog drva kako bi se zadovoljile norme i standardi za upotrebu drvnog otpada u daljnjoj proizvodnji i upotrebi. Utekućivanjem drva otvaraju se nove mogućnosti upotrebe otpadnog i recikliranog drva u različite izolacijske svrhe. Ujedno se ukazuje na potencijal i mogućnost razvoja potpuno novih polimernih materijala na bazi biomase, otpadnog i recikliranog drva.
Abstract:	This thesis represent a summary of relevant researches and introduction to new research avenues and possibilities for reuse of chemically treated waste wood for insulation purposes. There are possibilities of complete removal of most harmful wood preservatives from chemically protected waste wood to meet regulations and standards for the use of wood waste in further production and reuse.

	<p>With the introduction of liquefied wood, new possibilities for the use of waste and recycled wood are opened for different isolation purposes. At the same time, the thesis points to the potentials and possibilities of developing completely new biomass, waste- and recycled-wood based polymer materials.</p>
--	---

	IZJAVA O IZVORNOSTI RADA	OB ŠF 05 07
		Revizija: 1
		Datum: 28.6.2017.

Izjavljujem da je moj diplomski rad izvorni rezultat mogega rada te da se u izradi istoga nisam koristilo drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Demir Fazlić

U Zagrebu, 14. 09. 2017.

SADRŽAJ

POPIS SLIKA.....	VI
POPIS TABLICA.....	VII
PREDGOVOR.....	VIII
1. UVOD.....	1
1.1. Uporabljeno drvo	1
1.2. Utekućeno drvo	2
1.3. Izolacija.....	3
2. CILJ ISTRAŽIVANJA	5
3. DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA	6
4. ZAHTJEVI IZOLACIJSKIH MATERIJALA.....	7
4.1. Toplinska izolacija	7
4.2. Zvučna izolacija	7
5. DOBIVANJE I MODIFICIRANJE UTEKUĆENOG DRVA	9
5.1. Postupci utekućivanja drva.....	9
5.2. Modifikacija i uporaba utekućenog drva	11
5.2.1. Mogućnosti modifikacije molekularne strukture u svrhu poboljšanja	12
5.3. Kemijski sastav otpadnog drva za ponovnu upotrebu.....	14
6. ZAKLJUČCI.....	21
7. LITERATURA.....	22

POPIS SLIKA

Slika 1.	Pojednostavljeni prikaz recikliranja drva u sitnu sječku	2
Slika 2.	Utekućeno drvo sa smjesom reagenasa utekućenja glicerol/H ₂ SO ₄	3
Slika 3.	Pojednostavljena ilustracija funkcionalnih grupa u lignoceluloznim materijalima (prema Honu i sur., 1996)	9
Slika 4.	Potencijalna mjesta za kemijske reakcije u celulozi i ligninu (prema Honu i sur., 1996)	10
Slika 5.	Tri najčešća postupka sinteze graftiranih polimera	13
Slika 6.	Klasiranje drvene biomase (Izvor: Alakangas, 2009)	14
Slika 7.	Shema tijeka razvrstavanja industrijskog otpada (Alakangas, 2009)	18

POPIS TABLICA

Tablica 1. Tipične vrijednosti teških metala u recentnom drvu listača i četinjača, bez značajnih količina kore, lišća i iglica (prema: Antonoviću, 2012).....	16
Tablica 2. Sadržaj teških metala uzoraka dobivenih iz industrijskog otpada (Izvor: A. Antonović, 2012)	17
Tablica 3. Metode za recikliranje otpadnog drva(Izvor: Antonović, 2012)	20

PREGOVOR

Tijekom godina studiranja i životne prakse u drvnotehnološkoj industriji primjetio sam da nije ustaljena praksa recikliranja drva u širi raspon proizvoda osim izvora toplinske energije, poput briketa i peleta, te kompozitnih ploča. Ustvari, vrlo velik dio rabljene drvne mase, poput željezničkih pragova impregniranih kreozotnim uljem, ostaje neiskorišten na odlagalištima. Vodeći se tom činjenicom i željom da drvo postane konkurentniji materijal na puno većem tržištu, odlučio sam se na izradu diplomskog rada o mogućnostima iskorištavanja oporabljenog drva. Konkretno u ovome slučaju okrenuli smo se mogućnostima utekućenog drva kao polazne sirovine za proizvodnju izolacijskih materijala, te sposobnosti tekućeg drva da prihvati dodatne modifikacije za izradu izolacija specifičnih za određene zahtjeve, poput toplinske i zvučne izolacije, dodavanjem drugih spojeva i materijala.

Utekućeno drvo kao materijal je još uvijek nedovoljno istražen i realiziran materijal, ne samo kao oblik recikliranja drva u biomasu koja bi se iskoristila za druge proizvode u svrhu povećanja iskorištenja drvne mase, nego i kao ciljani proizvod od početka, jer možemo reći da je drvo prirodni polimer, te u svom tekućem stanju može biti izrazito podložan vanjskim utjecajima i modifikacijama vođenih ljudskom rukom. Smatram da je utekućeno drvo budućnost modifikacije drva u svrhe koje još uvijek ne možemo postići trenutnim tehnologijama. Istraživanja utekućenog drva i njegova tehnologija ima mnogo potencijala koji je još nedovoljno istražen, pa ću u ovome radu iznijeti teoretske osnove o mogućnostima, specifičnostima i mogućim novim smjerovima za iskorištenje recikliranog drva u utekućem obliku za izolaciju topline, zvuka i električne energije.

1. UVOD

Recikliranje i najveće moguće iskorištenje materijala je najbolji put održivosti i ekološke prihvatljivosti drvne industrije koja se bavi obradom prirodnog samoobnovljivog materijala i uvriježena je praksa da se uvijek planira određeni postotak škarta u proizvodnji, iako bi se dodatnim procesima recikliranja, modifikacije čak i uz relativno mala ulaganja mogao povećati udio iskorištenja ulazne drvne mase (sl. 1).

Prema Antonoviću (2012) uporaba polimernih materijala kao jeftinije i lako dostupne sirovine za proizvodnju ogromnog broja proizvoda i poluproizvoda, pogotovo u zemljama u razvoju, je i dalje u porastu iako se temelji na ograničenim izvorima nafte. Takav način gospodarenja je, na duži rok, neodrživ i zbog toga je recikliranje i ekološka zaštita sada dio vrlo velikog broja zakona širom svijeta. Tekuće drvo bi se moglo opisati i kao najčišći oblik oporabljene drvne mase koji daje najviše mogućnosti što se tiče izbora mogućih modifikacija, tj. proizvoda.

1.1. Uporabljeno drvo

Uporabljeno drvo kao takvo je svaki materijal koje je bio dio nekog proizvoda ili poluproizvoda, poput iverja, elemenata nosača, ploča, nogu od stolova i sl. koji se više ne koriste jer su nadživjeli svoje uporabno vrijeme te više ne obavljaju funkciju kojoj su namijenjeni iz raznih razloga. Veliki dio uporabljenog drva se koristi kao sirovina za brikete, pelete i ostale ogrjevne biomase, kao i u proizvodnji iverja za ploče i pločaste materijale koji sadrže drvo. Problemi nastaju kada je to isto drvo impregnirano i premazano spojevima koja modificiraju drvo da bude otpornije, izdržljivije i dugotrajnije u skladu sa svrhom kojoj je namijenjeno, jer je velika većina tih spojeva u jednom ili drugom obliku otrovna i štetna po čovjeka i okoliš, što u tom slučaju ograničava raspon mogućnosti koje su na raspolaganju za recikliranje takve drvne biomase u nove proizvode. Primjerice kreozotno ulje u drvenim pragovima je izvrsno zaštitno sredstvo, ali je kancerogeno te zabranjeno u proizvodnji ogrjevnih masa. Iz tog se razloga kreozotno ulje mora izdvojiti iz pragova ili ih, što je čest slučaj, odložiti na za to predviđena odlagališta opasnog otpada. Uporabljeno drvo je najracionalniji izbor za proizvodnju ogrjevnih biomase, ali i za sve druge proizvode koji ne zahtijevaju fizička i mehanička svojstva koja posjeduju masivni elementi, poput izolacije.



Slika 1. Pojednostavljeni prikaz recikliranja drva u sitnu sječku

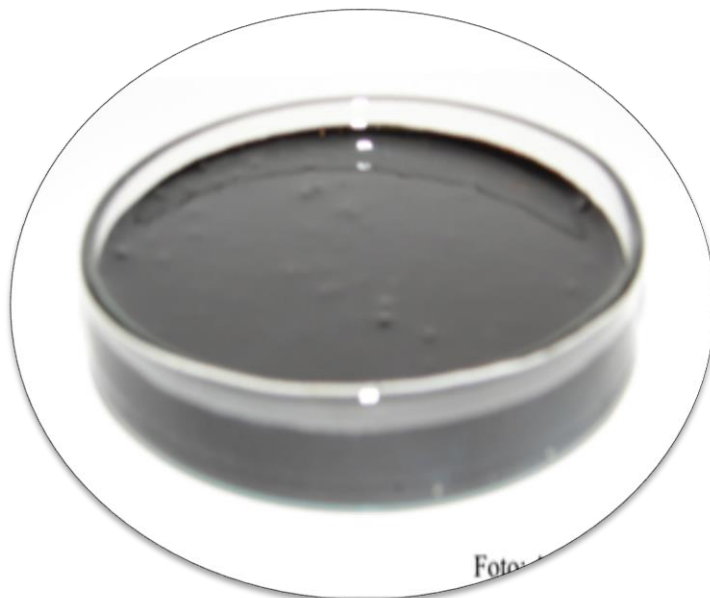
(Izvor: <http://www.dieffenbacher.de/en/recycling/recycling-plants/waste-wood/index.html>)

Prema Antonoviću i sur. (2011) iako je drvo izvrstan materijal pogotovo kada se koriste u odgovarajućim uvjetima, drvo ima i svoje nedostatke kada su u pitanju izolacijski materijali. Prije svega vlaga je daleko najveći problem zbog dimenzijskih izmjena, zatim podložnost biološkoj razgradnji (napadima kukaca, bakterija i gljiva). Tu dolaze do izražaja modifikacije drva kojima se može manipulirati drvom te iskoristi njegova higroskopska svojstva u pozitivne svrhe kako bi drvo prilagodili željenoj svrsi. Uporabljeno drvo u usitnjenom obliku i u nastavku tekuće drvo, imaju jako velike mogućnosti modifikacije upravo zbog svog fizičkog stanja, jer usitnjeno drvo ima vrlo veliku specifičnu površinu pa može apsorbirati veću količinu sredstva za impregnaciju, dok nam tekuće drvo u teoriji daje mogućnost puno dublje i preciznije modifikacije.

1.2. Utekućeno drvo

Prema Antonoviću i sur. (2006), utekućenje drva je proces kojim se komponente u drvu pretvaraju u topive derivate što omogućuje dobivanje makromolekula koje se mogu koristiti za stvaranje polimernih materijala (sl. 2). Može se pristupiti i dodatnoj djelomičnoj razgradnji tih makromolekula dobivajući time oligomere. Čest je slučaj da se ova dva pristupa preklapaju u manjoj mjeri pri samom procesu utekućivanja dok je proces u fazi degradacije drva tijekom derivatizacije i postupka otapanja. Samo utekućenje je

kompleksan niz kemijskih reakcija koje se mogu izvesti na različite načine, poput derivatizacije esterima ili eterima na slobodne hidroksilne skupine u celulozi ili ligninu. Proces utekućenja drva uvelike ovisi o vrsti i svojstvima vrste koju želimo utekućiti, te kako bi se eliminirala ograničenja reaktivnosti drva poput kristaliničnosti celuloze, odabiru se jaki katalizatori, oštri reakcijski uvjeti, visoke temperature i mineralne kiseline.



Slika 2. Utekućeno drvo sa smjesom reagenasa utekućenja glicerol/ H_2SO_4
(izvor: Antonović i sur., 2006)

1.3. Izolacija

Izolacija je postupak kojim objekt, građevinu, uređaje i osobe štitimo od štetnih vanjskih utjecaja prirodnog ili ljudskog porijekla. Najčešći izolacije i izolacijski materijali su protiv gubitka topline prema van ili ulaska dodatne toplinske energije prema unutrašnjosti objekta, zvučna izolacija, radijacijska te električna izolacija. Jedan od standardnih zahtjeva za izolacijski sloj je da obavlja više funkcija odjednom, najčešće toplinsku i zvučnu, kako bi se pojednostavila struktura zida i smanjile dimenzije izolacijskih slojeva.

Ovdje je fokus na teoretskoj primjeni utekućenog i oporabljenog drva u toplinskoj i zvučnoj izolaciji, te električnoj izolaciji u obliku papira za transformatore ili izolacijske materijale za podvodne kablove sa utekućenim drvom kao sirovinom. Posebna pozornost se treba obratiti prvo na svojstva i zahtjeve izolacije kao takve za svaku vrstu izolacije,

udovoljiti ekološkim standardima sigurnosti i zdravlja, te raspraviti kao moguće alternative ili čak poboljšanja postojećih rješenja.

2. CILJ ISTRAŽIVANJA

Cilj ovog rada jest istražiti ima li oporabljeno drvo u obliku utekućenog drva u teoriji zadovoljavajuća svojstva prema rezultatima dosadašnjih istraživanja za primjenu u kombinaciji sa postojećim izolacijskim materijalima ili čak kao samostalan izolacijski sloj u pjenastom obliku i materijala sličnog papiru za električnu izolaciju na transformatorima.

S obzirom na mogućnosti i raspoloživim informacijama o svojstvima izolacijskih ploča izvesti će se zaključci o mogućim tehnološkim rješenjima, načinu izvedbe i realizaciji istih, kao i usporedba s trenutnim rješenjima izolacijskih materijala i strukture izvedbe, te ekoloških odredbi.

3. DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA

Suzuki i sur. (2005) su uspješno utekućili slijedeće vrste drva: *Picea jezoensis* Carr., *Pinus sylvestris* Linn. i podvrsta *Cryptomeria japonica* D.Don. korištenjem polietilen glikolom. Potom je sintetizirana uretanska pjena iz utekućenog drva uz pomoć 4.4-difenilmetan-disocijanta (MDI) neovisno o vrsti drva. Rezultat je upjenjena izolacijska ploča sa visokim udjelom drva kojoj su uspješno poboljšana svojstva dodavanjem drvnog brašna tokom procesa upjenjavanja ureje sa izocijanatom. Ploči su ispitana svojstva i rezultati su pokazali da je temperaturna provodljivost $\geq 0,04 \text{ W/m}^2\text{K}$, koja je jednaka komercijalnoj izolacijskoj ploči upjenjene ureje. Dodatnim testiranjem IC spektra izveden je zaključak da je razlika u kemijskoj strukturi upjenjenog sloja između ispitanih različitih vrsta drva zanemarivo mala. To dokazuje da vrsta drva nije odlučujući čimbenik kada je u pitanju utekućeno drvo, ako su uvjeti zadovoljavajući. Također, iz toga se može izvesti zaključak da je moguće napraviti izolacijski materijal od utekućenog drva na razini trenutno komercijalno dostupnih proizvoda.

4. ZAHTJEVI IZOLACIJSKIH MATERIJALA

Nekoliko je osnovnih ideja izvedbe izolacijskih materijala od utekućenog drva, podijeljenih u osnovne skupine prema namjeni izolacijskog materijala, a to su toplinske, zvučne i električne izolacije.

4.1. Toplinska izolacija

Materijali za toplinske izolacije moraju prije svega zadovoljiti primarni zahtjev što manjeg koeficijenta toplinske vodljivosti. Istraživanjem Suzukija i sur. (2005) dokazano je da se upjenjivanjem ploča od recikliranog drvnog otpada može dobiti zadovoljavajuća izolacijska ploča iz utekućenog drva koja ispunjava sve zahtjeve kao i komercijalna PUR –izolacijska ploča. Dodatne opcije su da se umjesto izlijevanja u kalup za ploču, upjenjena smjesa kemijski modificira na način da se može primijeniti i kao ispuna aluminijskih profila, ispuna prozorskih okvira gdje je za to predviđen prostor unutar okvira. Najvažnija stavka ovakvog načina nanosa izolacijske pjene je mogućnost ispune prostora koji su zbog loše konstrukcije izolacijskog plana formirali toplinske mostove i kao praktično rješenje za štetu na postojećim izolacijskim strukturama.

4.2. Zvučna izolacija

Osnovni princip zvučne izolacije je preusmjerivanje i prigušivanje zvučnih valova disperzijom zvuka. Od zvučne izolacije se često traže višestruki zahtjevi poput održavanja čistoće zvuka, izolacija zvuka prema van ili unutra, te održati stabilnost širenja zvuka kroz prostor radi eliminacije jeke. Dvije su uloge zvučnih izolacija : unaprjeđenje zvuka unutar prostorije smanjivanjem odjeka i sprječavanje izlaska zvuka iz prostorije kroz zidove, vrata, prozore i ostale elemente. Postoji više metoda kontrole zvučnih valova unutar prostorije. Imajući na umu primjenu upjenjenog tekućeg drva, najprikladnija uloga takvog materijala je prigušivanje zvuka. Pod prigušivanjem podrazumijevamo apsorpciju poroznim i rezonantnim apsorberima, refleksijom zvuka, te difuzijskim tijelima za fokusne točke u prostoriji.

Porozni apsorberi konstruirani su poput spužvi, funkcionirajući na temelju trenja. Zvučni val koji dolazi u sudar sa poroznom površinom se apsorbira unutar ćelija materijala koji tako vrši ulogu apsorpcije zvuka, ali najučinkovitiji je na srednjim i visokim

frekvencijama zvuka. Niže frekvencije zvuka imaju manju energiju, te ih se teže apsorbira u poroznim apsorberima. Tipično su takvi materijali gumene pjene otvorenih stanica ili melaminske spužve.

Rezonantni apsorberi rade na principu refleksije zvučnih valova tokom koje tijekom svake refleksije zvučni val gubi na snazi. Takvi su apsorberi specifično korišteni za niske i srednje frekvencije zvuka.

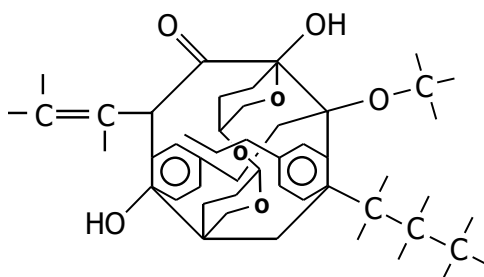
Akustična svojstva cjelovitog drva reflektiraju se u njegovoj strukturi, longitudinalno provodi zvuk puno bolje nego okomito na smjer protezanja vlakanaca, ali utekućeno drvo nema takvu strukturu. Utekućeno drvo kao osnovni materijal omogućuje izradu preciznijih kalupa prema zadanim zahtjevima, a dodavanjem kemijskih spojeva poput polistirina moguće je dobiti smjese čija se svojstva tek moraju detaljno ispitati, otvarajući vrata novim oblicima manipulacije i modifikacije svojstava utekućenog drva.

5. DOBIVANJE I MODIFICIRANJE UTEKUĆENOG DRVA

Trenutno najraširenije metode utekućivanja drva prema Antonoviću i sur. (2011) su pomoću fenola i pomoću polihidričnih alkohola, koje zatim otvaraju mogućnosti prema zasebnim modifikacijama drva u fenolformaldehidne smole, poliuretanske pjene i epoksidne smole.

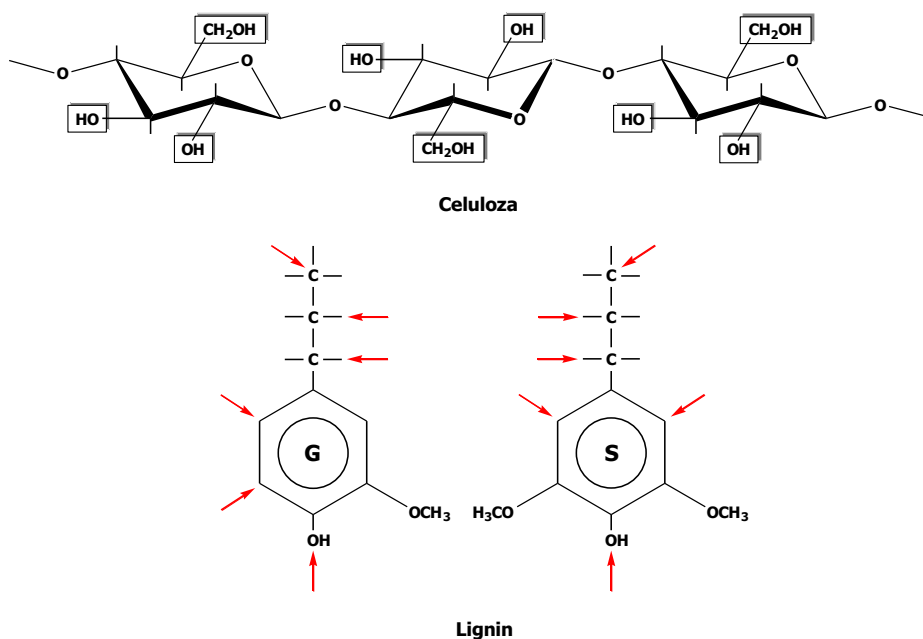
5.1. Postupci utekućivanja drva

Prema Antonoviću i sur. (2011), pri utekućivanju drva s fenolima utekućuju se polisaharidi drva, celuloza i hemiceluloza) uz upotrebu katalizatora. Ta se metoda naziva fenoliza glukoziidne veze. Tokom fenolize nastaju glukoziidi reakcijom između polisaharida i fenola. Brzina ove reakcije ovisi o svojstvima otapala i samoga materijala. Zhang i sur. (2006) su istraživali mehanizam utekućivanja celuloze u fenolu. Indicirali su da se piranoza, koja nastaje razgradnjom celuloze, može kombinirati s fenolom te tvoriti hidroksil benzilne derivate, koji su zadržali karakteristične fenolne funkcionalne grupe (sl. 3).



Slika 3. Pojednostavljena ilustracija funkcionalnih grupa u lignoceluloznim materijalima (prema Honu i sur., 1996)

Acemioğlu i Alma (2002) su istraživali kinetiku reakcije fenolize drva u prisutnosti kloridne kiseline kao katalizatora pri temperaturi od 60-150°C tijekom različitih reakcijskih vremena. Rezultati su pokazali da se oko 90 % drva može utekućiti u fenolu pri temperaturi od 150 °C. Međutim, pronađeno je da je samo 30 % fenola izreagiralo s drvnim komponentama. Nadalje, pronalasci povezani s entalpijom aktivacije su pokazali da fenolize drva imaju dominantnu endotermičku prirodu reakcije. Na slici 4 su prikazana mjesta za potencijalne kemijske reakcije u kemijskoj strukturi drva.



Slika 4. Potencijalna mjesta za kemijske reakcije u celulozi i ligninu (prema Honu i sur., 1996)

Lee i Ohkita (2003) su pokazali da se drvo može ubrzano utekućiti pri superkritičnim temperaturama fenola. Pod ovim uvjetima, preko 90 % drva se utekućilo za 30 sekundi, te su svojstva dobivenog produkta bila slična onima dobivenim konvencionalnim metodama utekućivanja. Nadalje, Honglu i Tiejun (2006) su koristili ionske tekućine bazirane na imidazolu kao reagense utekućenja drva, te su pronašli da se korištenjem ove metode može dobiti brzo i kompletno utekućenje pri 120°C za 25 min bez kiselog katalizatora.

Utekućenje drva s polihidričnim alkoholima se provodi metodom alkoholize glukoziidne veze u kojima se upotrebom polihidričnih alkohola protoniraju ili alkoholiraju anomerne hidroksilne skupine reducirajućih završnih skupina u isti glikozid kao i kod alkoholize. Proces nastanka glukoziida je vremenski istovjetan utekućenju sa fenolom, gdje najprije nastaju odgovarajući glukoziidi. Najčešće se koriste etilen glikol, dietilen glikol, dipropilen glikol, polietilen glikol, glicerol, 1,6-heksandiol, 1,4-butandiol i njihove smjese. Prema Antonoviću i sur. (2006), sumporna, fenol-sulfonska, oksalna, klorovodična i fosforna kiselina se koriste kao katalizatori uz napomenu da dolazi do negativne pojave kondenzacije već razgrađenih komponenata drva. Vremenski proces varira od 15 do 180 minuta pri normalnom tlaku s temperaturom do 350 °C.

5.2. Modifikacija i uporaba utekućenog drva

Prema Antonoviću i sur. (2011), ako se drvo utekući fenolom u kiselome mediju i doda mu se formaldehid, dobije se odlična fenol-formaldehidna smola novolachnog tipa. Formaldehid djeluje tako da upravlja kondenzacijskim reakcijama u kojima se zaostali, neizreagirani fenol pretvara u komponente smole (u smoli nema neizreagiraniog fenola). Utvrđeno je da se tim postupkom gotovo sav zaostali fenol nakon utekućenja može pretvoriti u smolu, samim time može se reći da znatno povećava praktičnu vrijednost mehanizma utekućenja. Ponašanje tih smola u tekućem stanju slično je ponašanju komercijalnih novolak smola. Istraživanja su također pokazala da se mogu postići dobra svojstva novonastale smole ako se drvo utekućeno fenolom miješa s komercijalnom novolak smolom u određenim omjerima (povećava se temperatura tečenja).

Lee i Chen (2008) su utekućili drvo japanskog cedra u fenolu sa sumpornom i klorovodičnom kiselinom kao katalizatorima. Nakon toga utekućeno drvo su izreagirali s formaldehidom, te na taj način pripremili fenol-formaldehidnu smolu novolachnog tipa. Rezultati su pokazali da je reakcija utekućenog drva s formaldehidom bila egzotermna reakcija, te je na taj način formirana tvrda smola bez dodatnog zagrijavanja. Zbog utekućenja s dvije vrste katalizatora, projektirane su i dvije vrste smola. Obje dobivene smole novolachnog tipa koristile su se za proizvodnju ukalupljenih produkata, mješanjem navedenih smola s drvnim brašnom, otvrdivačem i cinkovim stearatom u masenom omjeru 60:30:10:1 i vrućim prešanjem pri 200 °C kroz 10 min.

Lee i suradnici (2001) su utekućili otpadni papir (novinski papir, valovita ljepenka i poslovni papir) u prisutnosti fenola s kiselim katalizatorom. Rezultati su pokazali značajne različitosti u stupnju utekućenja zbog različitih kemijskih sastava. Dobiveni produkti fenolize pokazali su dobra svojstva termičkog tečenja i reaktivnost kao i kod fenoliranog drva i komercijalne fenol-formaldehidne smole novolachnog tipa. Od istih su se kasnije dobili termostabilni ukalupljeni proizvodi, koji su imali svojstva savitljivosti i termičke stabilnosti usporedljiva s onima dobivenim s komercijalnom Novolak smolom. Svojstvo savitljivosti su dalje poboljšali tako što su napravili kokondenzacijsku reakciju između neizreagiraniog fenola u produktima fenolize i formaldehida.

Nastavak ovih istraživanja su realizirali Suzuki i sur. (2005), realizirajući jednu od tema ovog rada, a to je izrada termoizolacijske upjenjene uretanske ploče sa utekućenim drvom kao osnovnom sirovinom koja ispunjava sve zahtjeve toplinske izolacije.

Poliuretanske pjene su vrlo fleksibilan proizvod koji je našao uporabu u mnogim sferama drvne industrije u raznim oblicima i namjenama, a već dva desetljeća smo upoznati sa činjenicama o mogućnosti iskorištenja oporabljenog drva u izradi poliuretanskih pjena sa utekućim drvom kao međukorakom u procesu recikliranja drva.

Yao i sur. (1996) su pripremili poliuretanske pjene sa svojstvom apsorbaranja vode iz utekućenog škroba s PEG i difenilmatan-diizocijanatom (DMDI) korištenjem površinski aktivne tvari metodom otvorenih stanica. Za dobivanje izvrsnog svojstva apsorbaranja vode esencijalno je bilo dobiti kontinuiranu strukturu stanice, a ona se lagano može dobiti korištenjem vrste površinski aktivne tvari za otvaranje stanica i dodavanjem male količine težinski visokomolekularnog triola u formulu pjene. Pjena je mogla apsorbarati vodu do 2000 wt % unutar nekoliko minuta, a također je pokazala i dobro svojstvo retencije vode i značajna mehanička svojstva.

Kurimoto i sur. (2000) su utekućili drvo korištenjem smjese otapala glicerola i PEG-400 u prisutnosti sumporne kiseline. Potom su pripremili poliuretanske (PU) filmove tehnikom lijevanja otopine nakon kopolimerizacije dobivenog utekućenog drva i polimernog metilen-difenilen-diizocijanata (PMDI) u diklormetanu. Analizirali su FT-IR spektar, gubitak mase u acetonu i svojstvo istezanja kao funkcije omjera izocijanat/hidroksilne grupe i sadržaja drva u PU filmu. Povećanjem sadržaja drva kod navedenog omjera 1,0 došlo je do značajnog povećanja Youngovog modula i smanjenja maksimalnog izduljenja utekućeno drvo-poliuretanski film.

Lee i suradnici (2002) su utekućili otpadni papir u prisutnosti polihidričnih alkohola za pripremu biorazgradljivih poliuretanskih pjena, kojima su istraživali termalnu stabilnost, biorazgradljivost i genotoksičnost. Dobivene pjene su imale zadovoljavajuću gustoću i mehanička svojstva kao i one pjene dobivene iz poliola od utekućenog drva ili škroba.

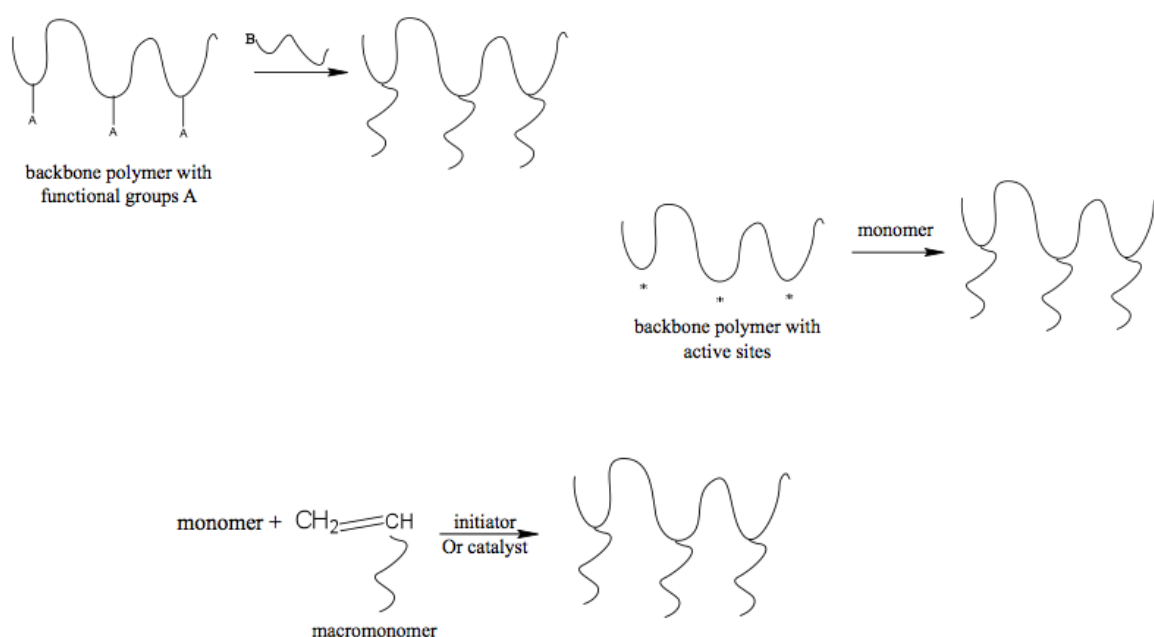
5.2.1. Mogućnosti modifikacije molekularne strukture u svrhu poboljšanja

U većini slučajeva gdje se koristilo utekućeno drvo kao materijal i/ili osnovna baza nekog proizvoda u kombinaciji s polimernim spojevima ta dva materijala još uvijek nisu spojeni u pravi spoj molekula, nego su to uvijek bile smjese sa raznim udjelima utekućenog drva, polimernih spojeva i drugih elemenata. Sustav graftiranja (presađivanja, nacjepljivanja) makromolekula polimera je relativno jednostavan proces zbog same naravi polimera kao materijala, dok je graftiranje utekućenog drva, te samo spajanje prirodnog polimernog materijala (celuloze) sa sintetičkim sasvim drukčiji izazov.

Princip graftiranja (nacjepljivanja) polistirena i utekućenog drva u međusoban spoj bi zahtijevalo nekoliko osnovnih uvjeta, a to su medijatori za polistiren i utekućeno drvo.

Medijatori su spojevi koji u kontroliranim uvjetima razgranjuju polimerne materijale, to jest njihove kemijske strukture, te omogućuju „lijepljenje-nacjepljivanje“, odnosno graftiranje, drugih polimernih makromolekula, (-mera), na postojeću strukturu.

Graftiranje postojećih polimernih sintetičkim materijala je uvriježena tehnologija i temeljito razrađena, dok utekućeno drvo nije još dovoljno istraženo i u potpunosti karakterizirano, ali prema Laurichesse i Averous-u (2013), u toku su istraživanja o funkcionalizaciji hidroksilnih skupina kako bi se povećala njihova reaktivnost i u tom okviru potenciraju se primjene lignina kao preteču za nastavljjanje originalne makromolekularne strukture i novih nizova polimera koji bi otvorili vrata mnogim novim tehnologijama i primjenama. Na slici 5 su prikazane uvriježene metode sinteze graftiranih polimera sintetičkog porijekla. Mogućnost primjene takve tehnologije koristeći celulozu kao prirodni polimer zahtijeva daljnja istraživanja.

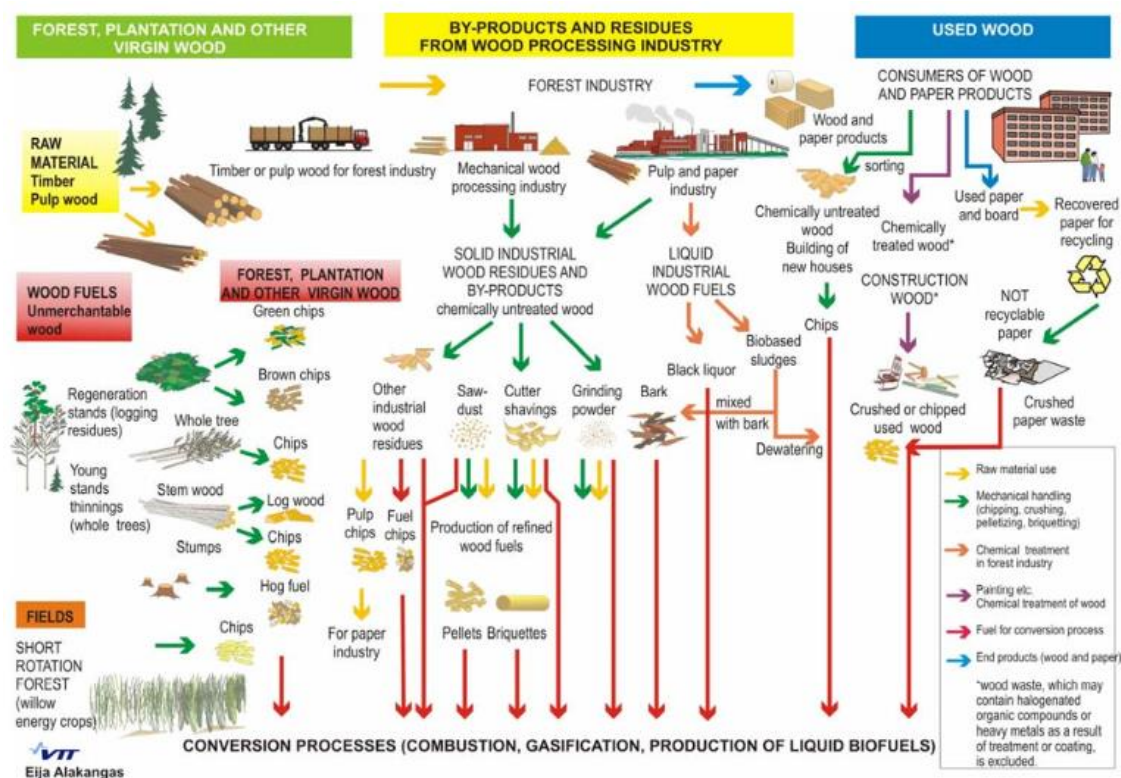


Slika 5. Tri najčešća postupka sinteze graftiranih polimera

(Izvor: https://en.wikipedia.org/wiki/Graft_polymer)

5.3. Kemijski sastav otpadnog drva za ponovnu upotrebu

Vrijednost industrijskog otpadnog drvnog drva uvijek treba uzeti u obzir kada se donose odluke, te ulaže vrijeme, trud i novac u istraživanje ulazne sirovine. Osim što se može koristiti kao gorivo, otpadno drvo se može koristiti za ploče na bazi drva, stajske ležajeve za životinje, te kao ukrasni materijal za uređivanje okoliša i interijera (sl. 6; Alakangas, 2009).



Slika 6. Klasiranje drvene biomase (Izvor: Alakangas,2009)

Kontaminacija, odnosno zagađenje, otpadnog drva može biti mehaničko i kemijsko. Kemijsko zagađenje je u većoj ili manjoj mjeri trajno vezano u drvo te je u tom slučaju skoro nemoguće odvojiti kemijske zagađivače od drvnog materijala, dok se mehaničko zagađenje rješava sortiranjem ili dodatnom obradom i preradom. Razvijene su metode za ispitivanje razine i tipa kontaminacije, posebno za kemijsku, potrebne za uspostavljanje i unaprijeđenje kvalitete proizvoda i ekološke osviještenosti. Štoviše, karakterizacija industrijskog otpadnog drva je osnova procjene rizika proizvoda koji želimo dobiti iz takve sirovine (Alakangas, 2009).

Nažalost, drvo tretirano protiv bioloških štetnika i atmosferskih utjecaja nije jedini oblik kontaminacije otpadnog drva. Tvari u obliku metala i organskih spojeva prisutne su u bojama, lakovima i močilima. Kako bi se spriječio prijelaz kontaminacije u proizvod izrađen od otpadnog drva i smanjio rizik obrade otpadnog drva, nadziru se slijedeći parametri: teški metali poput arsena, kadmija, kroma, bakra, olova, nikla, žive, talija i cinka, policikličnih aromatskih hidrokarbona poput naftalina, antracena, benzo(a)pirena, halogena kao što su klor, brom i fluor, pentaklorfenola, poliklorbifenika i aktivnih organskih spojeva. Kako bi se utvrdilo ispunjava li otpadni drveni materijal odgovarajuće zahtjeve za kakvoćom (sirovina ili proizvod) ili rizici koji nastaju tijekom prerade i korištenja otpadnog drva, koriste se razne metode detekcije.

Razliku u tome je li tvar ili zagađivač rizik ili nije po okoliš i uporabu počinje se s njegovim kemijskim profilom, njegovoj koncentraciji u mediju (poput zraka vode i hrane), te omjeru medija i otpadnog drva. Treba uzeti u obzir i način uzimanja graničnih vrijednosti za čovjeka. Zbog toga se različiti proizvodi mogu povezati s različitim rizicima (Vogt i sur., 2005).

Industrijsko otpadno drvo kao goriva biomasa ima različite rizike povezane s njegovom pripremom i uporabom. Jedan od rizika je pri pripremi otpadnog drva, koje je tretirano s nekoliko različitih zagađivača kao što su boje i biocidi koji sadrže teške metale. Tijekom proizvodnje i prerade otpadne biomase za gorivo oslobađa se određena količina prašine koja obično sadrži veću količinu onečišćujućih tvari nego izvorno otpadno drvo. Radnici mogu progutati ili udahnuti tu zagađenu prašinu (profesionalni rizik), a u jednoj t aprašina može biti puštena i u okoliš (zrak – ekološki rizik). Ukupni rizik ovisi o koncentraciji zagađivača u prašini i razdoblju izlaganja prašini. Bez osobne zaštite ili mjera za smanjenje prašine u pogonu i industrijskom okolišu, može postati glavni profesionalni rizik za radnike zbog visokog opterećenja prašinom obogaćenom metalima. Količina metala koja se ingestija preko zagađene drvne prašine može biti izrazito visoka i opasna po zdravlje. Glavna opasnost je alveolarna prašina, koja je jedina frakcija koja ostaje u plućnom (alveolarnom) tkivu, što znači da će ukupna količina zagađivača u alveolarnoj prašini biti akumulirana tijekom određenog vremena izloženosti. Istraživanja Ganna i sur. (2005) su potvrdila da alveolarna prašina koja sadrži frakcije prašine otpadnog tretiranog drva ima vrlo visok sadržaj teških metala.

Antonović (2012) je istraživao kemijski sastav i sadržaj teških metala (kao što su kadmij (Cd), olovo (Pb), krom (Cr), bakar (Cu), nikal (Ni) i kobalt (Co)) u drvnoj sirovini za

proizvodnju peleta prema standardu CEN / TS 15297: 2006 pomoću plamene atomske apsorpcijske spektrometrije (FAAS). Elementi odabrani za tu studiju su oni za koje su europskom direktivom propisane granične koncentracije. Širok raspon koncentracija teških metala može se naći u različitim vrstama drvnog otpada.

Postupak mljevenja i probiranja uzoraka uzeti su prema CEN TS 14780: 2005, a analiza uzorka i koncentracije teških metala ispitane su prema standardu CEN TS 15297: 2006 pomoću plamene atomske apsorpcijske spektrometrije (FAAS). Atomska apsorpcijska spektroskopija (AAS) najčešća je tehnika za određivanje koncentracije određenog metalnog elementa u uzorku i koristi se za analizu koncentracija više od 60 različitih metala u otopini.

U tablici 2 su prikazani rezultati tih istraživanja vrijednosti koncentracija teških metala u recentnom otpadnom drvu četinjača i listača. Rezultati pokazuju da je razlika u koncentraciji, Europskom direktivom određenih, teških metala između drva četinjača i listača zanemariva. Ako se usporede ispitani uzorci za svaki propisani teški metal, može se zaključiti da su koncentracije svih definiranih teških metala u granicama EU direktive (tab. 1; Antonović, 2012).

Tablica 1. Tipične vrijednosti teških metala u recentnom drvu listača i četinjača, bez značajnih količina kore, lišća i iglica (prema: Antonović, 2012)

		typical value	typical variation	typical value	typical variation
As	mg/kg d	< 0,1	< 0,1 to 1,0	< 0,1	< 0,1 to 1,0
Cd	mg/kg d	0,10	< 0,05 to 0,50	0,10	< 0,05 to 0,50
Cr	mg/kg d	1,0	0,2 to 10,0	1,0	0,2 to 10,0
Cu	mg/kg d	2,0	0,5 to 10,0	2,0	0,5 to 10,0
Hg	mg/kg d	0,02	< 0,02 to 0,05	0,02	< 0,02 to 0,05
Ni	mg/kg d	0,5	< 0,1 to 10,0	0,5	< 0,1 to 10,0
Pb	mg/kg d	2,0	< 0,5 to 10,0	2,0	< 0,5 to 10,0
V	mg/kg d	< 2	< 2	< 2	< 2
Zn	mg/kg d	10	5 to 100	10	5 to 100

Isti autor navodi da se značajne razlike mogu vidjeti u koncentracijama kroma i bakra u impregniranim drvenim stupovima za nadzemne vodove u usporedbi s ostalim ispitivanim industrijskim otpadnim drvom. Ove razlike izravno su povezane s količinom zaštinog sredstva na bazi bakra, kao što su CCA (bakar-krom-arsenat) i CCB (bakar-krom-borat) u impregniranim stupovima. Upravo iz razloga velike koncentracije teških metala koje sadrže, otpadni impregnirani drveni stupovi se svrstavaju u opasni drveni otpad te podliježu strogim regulativama za njihovo rukovanje i zbrinjavanje. Između

ostalih uzoraka industrijskog devnog otpada nije bilo značajnih razlika u koncentracijama kroma i bakra (Antonović, 2012; tab. 2).

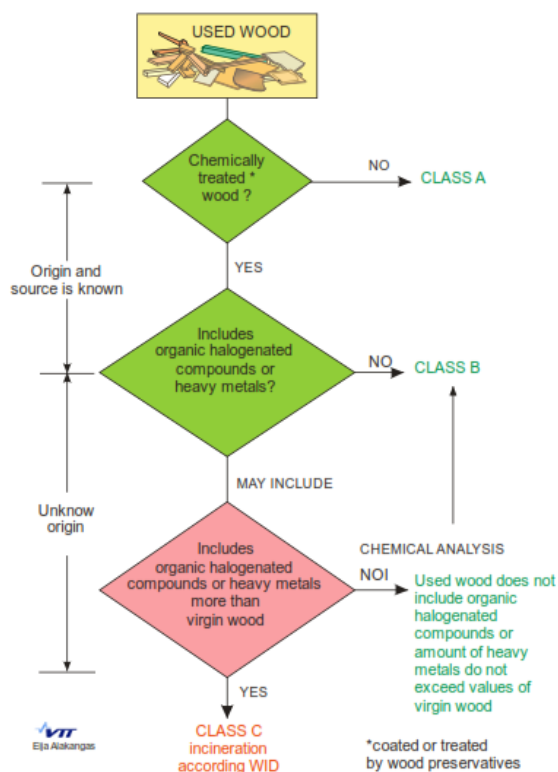
Tablica 2. Sadržaj teških metala uzoraka dobivenih iz industrijskog otpada (Izvor: A. Antonović, 2012)

Nr.	Sample name abbr.	Heavy metal content (mg/kg of dry base sample)					
		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Co
1	RS-O-UT	40,33	6,60	3,04	141,78	189,75	111,61
2	RS-O-T	41,09	8,13	3,19	143,23	196,30	112,50
3	RS-B-UT	39,80	9,85	3,69	141,80	184,46	109,30
4	RS-B-T	40,56	11,61	3,94	141,27	199,55	107,39
5	TP	41,00	2.668,24	1.521,63	144,19	179,77	110,50
6	PT-V	40,88	9,03	4,32	145,59	177,91	104,32
7	PT-VS	41,13	7,02	4,16	146,12	167,00	102,69
8	PT	41,74	10,56	4,94	149,21	165,98	102,81
9	WC-MDF	42,46	15,71	7,26	151,13	166,11	100,68
10	WC	41,97	9,97	3,43	149,41	162,45	100,20
11	DP	48,81	19,02	4,14	152,51	165,56	97,65
12	RD-S	42,42	11,83	4,10	151,59	172,88	95,80
13	WP	41,66	13,79	4,75	150,55	158,52	108,85
14	W-WS	42,61	16,08	5,35	154,69	159,46	102,05
15	RW-WP	41,69	21,10	3,67	150,89	148,13	92,31

Nadalje, Antonović (2012) navodi da standard CEN TS 14961: 2005 daje primjere mogućih uzroka devijacije koncentracije teških metala u industrijskom otpadnom drvu. U slučaju da je povećana koncentracija arsena u industrijskom otpadnom drvu, mogući uzrok može biti boja; povećana koncentracija kadmija može biti uzrokovana bojom i plastikom, a visoki sadržaj nikla može nastati kontaminacijom isa strojeva za obradu ili mineralnih ulja, veće koncentracije olova mogu biti uzrokovane onečišćenjem okoliša (npr. prometom), bojom ili plastikom.

Isti autor navodi da su u istom standardu navedeni i primjeri posljedica nepravilnog rukovanja i postupanja s industrijskim otpadnim drvom obogaćenim pojedinim teškim metalima. Mehanička kontaminacija industrijskog otpada se očituje u povećanom sadržaju metala kao što su željezo, krom i nikal iz radnih alata / strojeva. Zbog izloženosti zagađenju cestovnog prometa, drvni predmeti u blizini cesta mogu biti onečišćeni (kontaminirani) povećanim sadržajem teških metala kao živa, olovo i cink. Boje mogu povećati sadržaj olova, titana i cinka ovisno o pigmentima u industrijskom otpadnom drvu. Također, plastične mase poput različitih laminata mogu povećati sadržaj kadmija, olova i cinka ovisno o sadržaju aditiva u plastici. Otpadno drvo tretirano biocidnim pripravcima

moгу povećati sadržaj arsena, broma, klora, kroma, bakra, flora, fosfora i cinka ovisno o vrsti korištenog biocidnog pripravka. Na slici 7 prikazan je pojedostavljen shematski prikaz sortiranja i razvrstavanja otpadnog drva (Antonović (2012) citira Alakangasa, 2009).



Slika 7. Shema tijeka razvrstavanja industrijskog otpada (Alakangas, 2009)

Industrijsko otpadno drvo podijeljeno je u 4 različite kategorije; A, B, C i D. Kategorije A i B klasificirane su po CEN TS 14961-1, a klase C i D pod CEN TS 15359. Definicije klasa otpadnog drva su:

- **klasa A** – recentno (djevičansko) drvo, samo mehanički obrađeno: kemijski netretirani nusproizvodi ili ostatci iz industrije prerade drva i šuma; kemijski netretirano korišteno drvo; klasifikacija prema CEN TS 14961-1; ne smije se primjenjivati Direktiva o spaljivanju otpada,
- **klasa B** – obložena, lakirana ili na drugi način kemijski obrađena površina drva: premazi ne sadrže halogenirane organske spojeve (npr. PVC) i biocide, drvo bez kemijski obrađenih nusproizvoda i ostataka iz industrije prerade drva i šuma; korišteno drvo koje nije kemijski obrađivano,

- **klasa C** – halogenizirani organski spojevi (na primjer PVC u ovojnici): teško je provjeriti podrijetlo materijala, npr. otpadni drveni građevni proizvodi koji nisu tretirani biocidima; otpadno građevinsko drvo i proizvodi su uglavnom svrstani u ovu kategoriju; klasifikacija prema CEN 15359; klasa C drvo je kruto reciklirano gorivo i spaljivanje je dozvoljeno,
- **klasa D** – drvo obrađeno kemijskim zaštitnim sredstvima: željeznički pragovi; impregnirani drveni stupovi za nadzemne vodove; klasa D drvo je opasni otpad.

Antonović (2012) navodi da je jedan od najboljih postojećih sustava za klasifikaciju industrijskog otpada tzv. Njemački sustav (njemački Pravilnik o upravljanju otpadnim drvom iz 2002). U tom sustavu otpadno drvo se može podijeliti u četiri različite kategorije otpada ovisno o razini onečišćenja:

- **kategorija otpada A I** - otpadno drvo u prirodnom stanju ili samo mehanički obrađeno, koje je tijekom uporabe bilo najviše beznačajno kontaminirano tvarima štetnim za drvo,
- **kategorija A II** - obložena, obojana, premazana, lakirana ili na drugi način tretirano otpadno drvo bez halogeniziranih organskih spojeva u premazu i bez kemijskih zaštitnih sredstava,
- **kategorija A III** - otpadno drvo s halogeniziranim organskim spojevima u premazu, bez kemijskih zaštitnih sredstava,
- **kategorija A IV** - otpadni drveni materijal tretiran s kemijskim zaštitnim sredstvima, kao što su željeznički pragovi, drveni stupovi za nadzemne vodove i plantaže, drveni šahovi, drvene posude za vino i ostalo otpadno drvo koje zbog onečišćenja, ne može biti svrstano u kategorijame A I, A II i A III, s iznimkom otpadnog drva koje sadrži poliklorirane bifenile (PCB; Antonović, 2012).

Antonović (2012) navodi da taj isti njemački Pravilnik o upravljanju otpadnim drvom propisuje određene dozvoljene upotrebe za svaku kategoriju otpadnog drva (tab. 3).

Tablica 3. Metode za recikliranje otpadnog drva(Izvor: Antonović, 2012)

Metoda uporabe	Dopuštene kategorije otpada				Posebni zahtjevi
	A I	A II	A III	A IV	
Obrada otpadnog drva na drvene sječke za proizvođača izvedenih drvnih proizvoda	Da	Da	(Da)		Obrada drveta za obradu iz kategorije A III dopuštena je samo ako su lakovi i premazi uglavnom uklonjeni prethodnom obradom ili će se uglavnom ukloniti tijekom obrade
Proizvodnja sintetičkog plina za daljnju kemijsku upotrebu	Da	Da	Da	Da	Recikliranje je dopušteno samo u postrojenjima koja su licencirana za tu svrhu prema članku 4. Federalnog Zakona o kontroli imisija
Proizvođač aktivnog ugljena / industrijskog ugljena	Da	Da	Da	Da	Recikliranje je dopušteno samo u postrojenjima koja su licencirana za tu svrhu prema članku 4. Federalnog Zakona o kontroli imisija

6. ZAKLJUČCI

Izolacijski materijali i utekućeno drvo idu ruku pod ruku sa ekološke perspektive očuvanja energije, smanjivanja zagađenja i optimalnog, ako ne i maksimalnog iskorištenja dostupnih resursa drvne mase uz što manji udar na prirodnu ravnotežu. Drvena tehnologija kao industrijska grana ima jedan od najvećih planiranih gubitaka, neka postrojenja čak projiciraju 40 % iskorištenja kao zadovoljavajuće – što je dugoročno neodrživo poglavito ako se želi ostati konkurentnim na tržištu. To praktično znači da čak nešto manje od 60 % ulazne drvne sirovine u takvim pogonima odlazi u spalionice ili elektrane kao sirovina ili u pelet za ogrijev. Pomoću tehnologija utekućivanja drva može se značajno povećati iskorištenje sirovine, ali i smanjiti mnogi veliki troškovi potrošnog materijala poput PUR pjena, izolacijskih materijala, ljepila i punila.

Utekućivanjem otpadnog drva, daljnom modifikacijom i obradom mogu se dobiti poluproizvodi, pa čak i gotovi proizvodi spremni za upotrebu visoke dodane vrijednosti koji se ujedno mogu reklamirati kao ekološki prihvatljivi proizvodi. Time bi se značajno poboljšala učinkovitost pogona i u smislu iskorištenja drvne sirovine i u ekonomskom smislu. Takve tehnologije omogućuju i produljenje životnog vijeka ne samo otpadnog drva već i recikliranog drva kojemu je „sudbina iveranje za ploče ili pelete“.

Masa otpadnog drva impregnira se teškim metalima, kreozotnim uljima i drugim otrovnim zaštitnim sredstvima, koja su opasna za ljudsko zdravlje i okoliš, leži neiskorišteno na posebnim odlagalištima, a primjenom odvajanja kemijskih tvari kroz procese utekućivanja, sav taj neiskorišten materijal može se ponovno vratiti u uporabu uz veliku uporabnu i dodanu vrijednost.

Utekućeno drvo ima mnogo veći potencijal od samoga upjenjavanja ili pretvorbe u izolacijske ploče. Postoji mogućnost da će se u skoroj budućnosti moći manipulirati makromolekulama polimera te da će se moći graftirati (nacjepljivati) na utekućeno drvo što bi značilo razvoj sasvim nove ere novih polimernih materijala proizvedenih iz biomase i otpadnog drva. To će biti nezamisliv razvoj, ne samo drvne industrije, nego cjelokupne industrije na globalnoj razini kao direktne konkurencije naftnoj industriji u proizvodnji polimera.

7. LITERATURA

1. Acemioğlu, B. and Alma, M.H. (2002): Kinetics of wood phenolysis in the presence of HCL as catalyst. *Journal of Applied Polymer Science*. 85(5): 1098-1103.
2. Alakangas, E. (2009): Fuel specifications and classes - Introduction to Task IV and feedback from industry and classification of used wood in fuel specification and classes (EN 14961) multipart standard, Final conference - BioNormII, Pre-normative research on solid biofuels for improved European standards, 4th November 2009, Leipzig, Germany, pp.71-80.
3. Antonović A., Kunaver, M., Jambreko, V., Kržan, A., Pervan, S., Ištvan, J. (2006): Carbamide-formaldehyde adhesive systems modified with liquified wood Part I. Acid catalyst method of wood liquefaction with various polyhydric alcohols. *Technologies of wood processing*. Klement, I. (Ed.). Technical University in Zvolen, Faculty of Wood Science and Technology. Zvolen, Slovakia 2006. pp.7-14.
4. Antonović, A. (2012): Chemical properties of waste wood for pellet production. *Forest Engineering: Concern, Knowledge and Accountability in Today's Environment*. Pentek, T., Poršinsky, T., Šporčić, M. (Ed.). Forestry Faculty of Zagreb University, October, 8-12, 2012. Dubrovnik, Croatia, pp.1-12.
5. Antonović, A., Jambreko, V., Ištvan, J., Španić, N. (2011): Liquefied wood-potential application in wood industry. 13th Ružička Days "Today science-tomorrow industry". Šubarić, D. (Ed.). Faculty of Food Technology Osijek and Croatian Society of Chemical Engineers, Osijek, Croatia, 2011. pp.439-453.
6. Cheng, J. (2009): Biomass to renewable energy processes. CRC press, 517 pages.
7. European Commission for Standardisation (2005): CEN TS 14961: 2005 - Solid biofuels - Fuel specifications and classes.
8. European Commission for Standardisation (2010): CEN TS 14961:2010 - Solid biofuels - Fuel specifications and classes, Part 1 - General requirements.
9. European Commission for Standardisation (2006): CEN TS 15297: 2006 - Solid biofuels - Determination of minor elements.

10. Gann, M., Leitgeb, P., Fürhapper, C. (2005): Analytical characterisation and toxicological evaluation of particle boards made of recovered wood. In: Proceedings of the 2nd European COST E31 2005 conference Management of recovered wood - Strategies towards a higher technical, economical and environmental standard in Europe. Bordeaux, pp. 193-214
11. Tang, L.G., Hon, D.N.-S., Pan, S.H., Zhu, Y.Q., Wang, Z., Wang, Z.Z. (1996): Evaluation of microcrystalline cellulose. I. Changes in ultrastructural characteristics during preliminary acid hydrolysis. Journal of Applied Polymer Science. 59(3): 483-488.
12. Honglu, X. and Tiejun, S. (2006): Wood liquefaction by ionic liquids. Holzforschung, 60(5), pp. 509-512.
13. <http://www.dieffenbacher.de/en/recycling/recycling-plants/waste-wood/index.html>
14. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670013001421#!>
15. https://en.wikipedia.org/wiki/Graft_polymer
16. Lee, S.H., Ohkita, T. (2003): Rapid wood liquefaction by supercritical phenol. Wood Science and Technology. 37(1): 29-38.
17. Lee, S.H., Teramoto, Y., Shiraishi, N. (2001): Biodegradable polyurethane foam from liquefied waste paper and its thermal stability, biodegradability, and genotoxicity. Journal of Applied Polymer Science. 83(7): 1482-1489.
18. Laurichesse, S., Avérous, L. (2013): Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. Progress in Polymer Science. 39(7): 1266-1290.
19. Suzuki, S., Fujisawa, Y., Sagioka, T. (2005): Foam insulation board from liquefied waste Siberian wood materials. Journal of the Toyama Forestry and Forest Products Research Center.
<http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=JP2008007509>
20. Lee, W.J., Chen, Y.C. (2008): Novolak PF resins prepared from phenol liquefied Cryptomeria japonica and used in manufacturing moldings. Bioresource Technology. 99(15): 7247-7254.

21. Kurimoto, Y., Takeda, M., Koizumi, A., Yamauchi, S., Doi, S., Tamura, Y. (2000): Mechanical properties of polyurethane films prepared from liquefied wood with polymeric MDI. *Bioresource Technology*. 74(2): 151-157.
22. Yao, Y., Yoshioka, M., Shiraishi, N. (1996): Water-absorbing polyurethane foams from liquefied starch. *Journal of Applied Polymer Science*. 60(11): 1939-1949.